

Miika Paakkonen

KOBOLTTIKARBONAATIN SAOSTAMISEN KARTOITUS

Teknis-luonnontieteellinen tiedekunta
Kandidaatintyö
Joulukuu 2019

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. SAOSTAMINEN	2
2.1 Saostaminen teollisuudessa	8
2.2 Kobolttikarbonaatti	10
3. KOBOLTTIKARBONAATIN VALMISTUS	12
3.1 Lämpötila-menetelmät	12
3.2 Fysikaalisten ominaisuuksien tarkkaileminen	13
3.3 pH:n avulla saostaminen	14
3.4 Saostaminen ilman sekoitusta	15
3.5 Lisäkemikaalien käyttö saostamisessa	16
3.6 Patenttien graafinen tarkastelu	18
4. YHTEENVETO	22
LÄHTEET	24
LIITE 1: PATENTEISTA KERÄTYT PARAMETRIT	26

TIIVISTELMÄ

Miika Paakkonen: Kobolttikarbonaatin saostamisen kartoitus
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Teknis-luonnontieteellinen tiedekunta
Syyskuu 2019

Tämä kandidaatintyö tehtiin yhteistyössä Freeport Cobalt Oy:n Kokkolan tehtaan kanssa. Aiheena oli tutkia, miten maailmalla saostetaan kobolttikarbonaattia. Tutkiminen suoritettiin käymällä läpi patenteja, sillä niistä saa parhaiten selville, miten jokin toinen yhtiö kobolttikarbonaatin saostaa. Kerätty patenttiaineisto koostuu kiinalaisten yhtiöiden patenteista, koska Kiinassa valmistetaan kobolttituotteita eniten maailmassa.

Saostamisessa on kyse saostusreaktiosta. Reaktiossa suola alkaa saostumaan, jos sen ionien konsentraatio on suurempi kuin sen liukoisuustulo. Kobolttikarbonaatin liukoisuustulo on $K_{sp,CoCO_3} = 1,4 \cdot 10^{-13}$, kun lämpötila on 25 °C. Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että lähes kaikki kobolttikarbonaatista saostuu. Saostamisessa on tarkoitus saada haluttujen ominaisuuksien mukaista sakkaa saostumaan. Näitä ominaisuuksia on esimerkiksi koko, muoto ja puhtaus, ja näihin vaikuttavat monet muuttujat.

Saostaminen on teollisuuden tärkeimpiä valmistusmenetelmiä kobolttikarbonaatille ja ne tehdään yleensä eräsaostuksina. Siinä saostunut tuote poistetaan ajon päätteeksi ja tavoitteena on saada saostuksiin erittäin hyvä toistettavuus erien välillä. Saostamiseen liittyy useita parametriä, jotka vaikuttavat saostuneen sakan ominaisuuksiin. Haluttuja ominaisuuksia voidaan saavuttaa monella eri parametrijohdistelmällä. Parametreihin kuuluu esimerkiksi pH, lämpötila ja sekoitusnopeus.

Koska saostaminen on tärkeää teollisuudelle, on tärkeää ymmärtää eri vaiheiden ja olosuhteiden vaikutukset. Saostaminen voidaan jakaa kahteen päävaiheeseen: nukleaatioon ja kidekasvuun. Nukleaatiossa syntyy pieniä ytimiä, jotka kidekasvun aikana kasvavat olosuhteiden mukaisesti. Saostamisen aikana voi myös tapahtua seuraavia sivureaktioita: Ostwaldin kypsyminen ja agglomeraatio. Ostwaldin kypsymisessä kiteiden määrä pienenee siten että, liian pienet kiteet luovuttavat ainetta isommille kiteille. Agglomeraatio on yleistermi paakkuuntumisilmiöille, joissa partikkelit yhdistyvät esimerkiksi vetovoimien takia.

Patentit voitiin erotella erilaisten kobolttikarbonaatin valmistustapojen mukaan. Tapoja olivat lämpötilan vaihtelu saostuksen aikana, matalien lämpötilojen käyttö, fysikaalisten ominaisuuksien tarkkailu, pH:n tarkkailu, saostaminen ilman sekoitusta ja lisäkemikaalien käyttö. Patenttien data on esitetty liitteessä 1. Datasta saatiin helpommin verrattavaa graafisella tarkastelulla. Patenteista verrattiin pH alueet, lämpötila alueet, lämpötilan ja pH:n väliset alueet, saostajan konsentraation ja pH:n väliset alueet sekä reaktiojakauman D50 arvon ja pH:n väliset alueet. Koska patenteista puuttuivat lopputuotteiden fysikaaliset ominaisuudet, niin tarkastelu painottui saostusparametrien vertailemiseen.

Avainsanat: kobolttikarbonaatti, saostaminen.

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

1. JOHDANTO

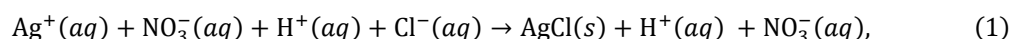
Nykymaailmassa laitteita suunnitellaan siten, että ne auttavat ihmisiä joka päiväisessä elämässä. Yksi tapa on tehdä laitteista kannettavia versioita, jotta niiden käyttökohdealue laajenee. Tämä tarkoittaa sitä, että johdollisen laitteen sijasta laitteesta tehdään akullinen versio. Myös autoteollisuus on osittain siirtymässä sähköautoihin ja esimerkiksi Teslan autoissa akkujen massa on noin 24–26 % kokonaismassasta [1;2;3]. Lisääntyvän akkutarpeen takia akuissa käytettävien materiaalien hinta on nousussa. Akkumateriaaleina käytetään muun muassa nikkeliä, mangaania, litiumia ja kobolttia. Esimerkiksi kobolttin hinta vuonna 2016 oli noin 22 000 dollaria tonnilta ja kävi huipussaan arvossa 94 500 dollaria tonnilta vuoden 2018 maaliskuussa [4].

Kandidaatintyön aihe valittiin yhteistyössä Freeport Cobalt Oy:n Kokkolan tehtaan kanssa. Aiheeksi valikoitui kobolttikarbonaatin valmistus maailmalla. Aihe rajautui pääasiassa pallomaisen kobolttikarbonaattipartikkelin valmistamiseen. Tarkoituksena oli tutkia patenttien avulla eri saostusparametrejä, joilla saadaan aikaan pallomaista kobolttikarbonaattia. Lisäksi mitä muita ominaisuuksia valmistetuilla partikkeleilla on. Lähes kaikki käytetystä aineistosta on Kiinasta, sillä se on suurin kobolttituotteiden tuottajamaa maailmassa Suomen ollessa toisena [5]. Kobolttikarbonaattia tehdään akkumateriaalia hapettamalla se korkeissa lämpötiloissa kobolttioksidiksi (Co_3O_4).

Aluksi käsitellään mitä on saostuminen, mitä eroa on teoreettisella ja käytännön saostamisella sekä kerrotaan hieman kobolttikarbonaatista. Seuraavassa luvussa käydään läpi erilaisia käytettäviä saostamisparametrejä valmistamisessa ja viimeisessä luvussa on yhteenveto.

2. SAOSTAMINEN

Saostamisessa on kyse saostusreaktiosta, jossa kaksi liuennutta suolaa muodostaa liukenemattoman kiinteän yhdisteen. Esimerkki saostusreaktiosta on hopeanitraatin ja vetykloridin välinen reaktio



missä syntyy kiinteää hopeakloridia. Kun liuottimeen lisätään kiinteää suolaa, suola alkaa liueta ioneiksi. Liukenemisen edetessä reaktio alkaa tapahtua myös toiseen suuntaan eli ionit reagoivat keskenään muodostaen kiinteää suolaa. Lopulta reaktiot saavuttavat tasapainon



missä AB on kiinteä suola ja A ja B ovat ioneja. Liuosta, jossa on kyseinen tasapaino, kutsutaan kylläiseksi liuokseksi. Tasapaino voidaan kirjoittaa muotoon

$$K_{sp} = [\text{A}^+][\text{B}^-], \quad (3)$$

missä K_{sp} on liukoisuustulo tietyssä lämpötilassa ja $[\text{A}^+]$ ja $[\text{B}^-]$ ovat ionien konsentraatiot. Ionitulon kaava on

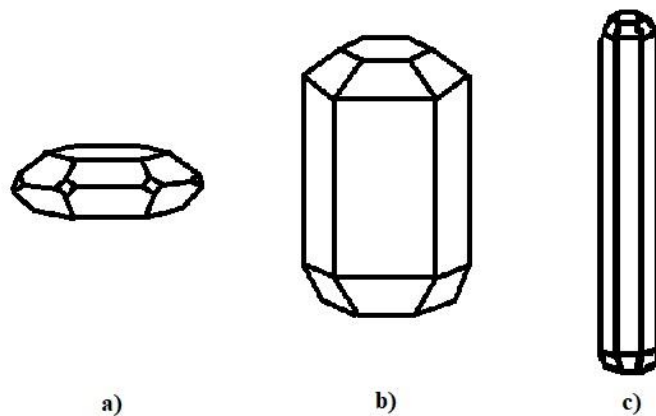
$$Q = [\text{A}^+][\text{B}^-], \quad (4)$$

missä Q on ionitulo. Kun Q on suurempi kuin K_{sp} , saostumista tapahtuu ja kiinteää suolaa muodostuu niin kauan kunnes $Q = K_{sp}$. Jos ionitulo on pienempi kuin liukoisuustulo saostumista ei tapahdu. [6]

Monet epäorgaaniset molekyylit muodostavat ionikiteitä saostuessaan. Ionikiteet koostuvat yksittäisistä ionisoiduista atomeista, jotka vastaavat molekyylien stoikiometrisiä suhteita. Atomit pysyvät paikallaan sähköisten voimien avulla. Molekyylikiteiden rakenteeseen vaikuttaa molekyylien sisäiset ja molekyylien väliset voimat. Yksittäisten molekyylien muoto vaikuttaa siihen, kuinka ne

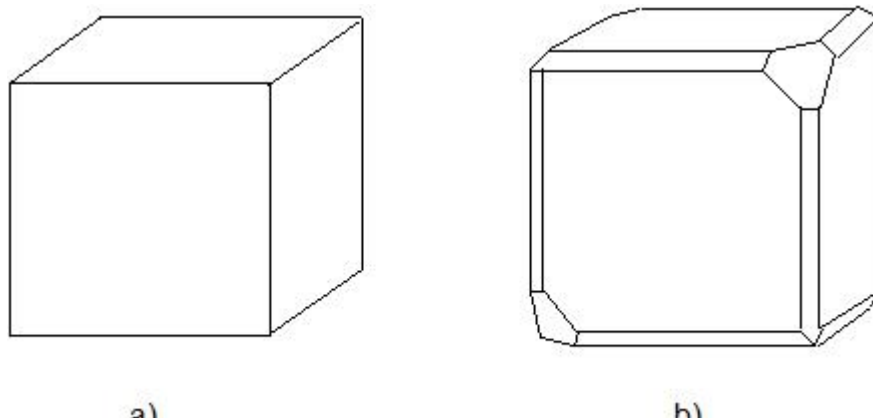
pakkautuvat. Lisäksi yksittäisten molekyylien ominaisuudet, kuten polaarisuus vaikuttavat molekyylin sisäisiin voimiin. Molekyylien välisiin voimiin sisältyvät dipolien väliset sähköiset vuorovaikutukset, dispersio voimat ja vetysidoksien vuorovaikutukset. [7]

Kiteiden sisäisen rakenteen eli hilarakenteen lisäksi, kiteen ulkoinen rakenne on myös hyvin tärkeä. Ulkoisella rakenteella viitataan kiteen muotoon. Geometrisesti kiteellä on erilaisia tahkoja, joilla on vaihtelevia kokoja ja niiden suhteita toisiinsa, akseleita vastaavia pituuksia, toistensa välisiä kulmia sekä muototekijä. Vaikka kiteillä olisi sama muototekijä tahkojen kokojen suhde voi vaihdella, jolloin niistä tulee erilaisia. Kuvassa 2.1 on esimerkki, missä kiteillä on sama muototekijä, mutta tahkojen suhde on eri. [7;8]



Kuva 2.1: Kiteitä, joilla on heksagoninen muototekijä mutta tahkojen suhteet ovat erilaiset. Muokattu lähteestä [7, s.41].

Kuvasta voidaan havaita, että tahkojen suhteilla toisiinsa on merkittävä vaikutus kiteen ulkoiseen muotoon, vaikka sisäinen rakenne on sama. On havaittu että, joskus jopa tahkojen suhteet poikkeavat saman aineen kiteistä, joilla on sama sisäinen rakenne. Tämä johtuu siitä, että ulkoiseen muotoon vaikuttaa sisäisen rakenteen lisäksi kiteen kasvunolosuhteet, kuten kasvunopeus, käytetyt liuottimet ja mahdolliset epäpuhtaudet. Kuvassa 2.2 on havainnollistettu kasvunopeuden vaikutusta kiteen muotoon.



Kuva 2.2: Esimerkki kasvunopeuden vaikutuksesta kiteen muotoon. a) nopea kasvunopeus. b) hidas kasvunopeus. Muokattu lähteestä [7, s.42].

Kun kiteen kasvunopeus on suuri ja liuos on korkeasti ylikyllästynyt, niin syntyvässä kiteessä ei ole tunnistettavaa muotoa. Tämä johtuu kaikkien kidetahkojen nopeasta yhtäaikaisesta kasvamisesta. Lisäksi käytetty liuotin ja epäpuhtaudet vaikuttavat merkittävästi kiteen ulkoiseen muotoon. Epäpuhtaus voi olla myös tarkoituksella lisättyä. Esimerkiksi kalsiumsulfaatti puhtaassa fosforihapossa saa aikaan neulamaisen muodon, kun taas alumiinifluoridia sisältävässä fosforihapossa kiteistä tulee kuutiomaisia. [7;8]

Teollisen saostamisen näkökulmasta kiteiden muodoilla voi olla merkittävä vaikutus tärkeisiin ominaisuuksiin liuoksessa ja kuivassa tuotteessa. Näitä ominaisuuksia ovat liuoksen suspensio, suodatuksen tai sentrifugoinnin tehokkuus, kiinteän aineen irtotiheys ja kiinteän aineen virtausominaisuudet. Näin ollen kiteen muodon ja kiteenkokojakauman hallitseminen on tärkeä osa teollista saostamista. [7]

Kiteytyminen voidaan ajatella kaksivaiheiseksi prosessiksi. Ensimmäinen vaihe on uusien kiteiden faasierottuminen eli nukleatio. Jälkimmäinen vaihe on syntyneiden kiteiden kasvaminen eli kidekasvu. Nukleatio voidaan jakaa primääriseen ja sekundääriseen nukleatioon. Primääriseen nukleatioon kuuluu homogeeninen ja heterogeeninen nukleatio, jotka tapahtuvat silloin, kun kidepintoja ei ole riittävästi. Homogeeninen nukleatio tapahtuu, kun ylikylläisessä liuoksessa muodostuu paikallisia konsentraatiokeskittymiä. Keskittymät yhdistyvät, ja niiden koko kasvaa, kunnes ne saavuttavat kriittisen koon, minkä jälkeen ydinkide syntyy. Tämä johtuu Gibbsin energian pienemisestä. Homogeenista nukleatiota on vaikea havaita käytännössä liuoksessa olevien epäpuhtauksien ja saostusastian fyysisten ominaisuuksien, kuten sekoittimen ja mahdollisten väliseinien vuoksi. Mutta homogeeninen nukleatio luo pohjan monelle nukleatio teorialle. [7]

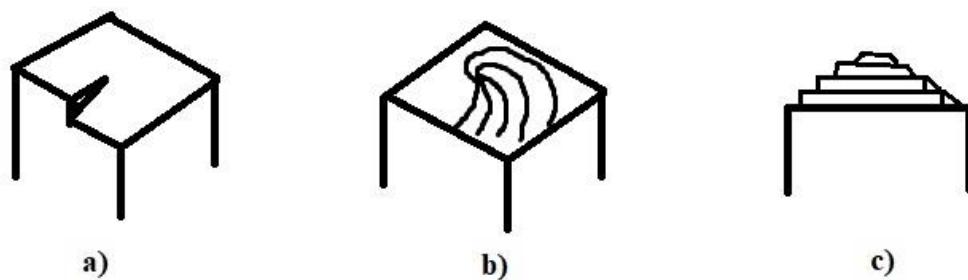
Heterogeeninen nukleatio tapahtuu liuenneiden epäpuhtauksien takia. Epäpuhtaudet ylikylläisessä liuoksessa laskevat nukleatioon vaadittavaa energiaa. Tästä syystä kiteen nukleatioon vaadittava kriittinen koko on pienempi ja heterogeeninen nukleatio tapahtuu jo matalammilla ylikylläisyyksillä. Primäärinen homogeeninen nukleatio on mahdollista olosuhteissa, joissa tehdään korkea ylikylläisyys liuokseen esimerkiksi lämmönsiirtolaitteistolla. Lämmönsiirtolaitteiston käytöllä mahdollistetaan kidesaostumien syntyminen laitteiston pinnoille. Jos kyseistä kidesaostumista halutaan välttää, sitä voidaan vähentää oikeilla lämmitysteholla ja riittävällä sekoittamisella. [7;9]

Sekundäärinen nukleatio tapahtuu olemassa olevien kiteiden vuorovaikutuksista ympäristönsä, kuten saostusastian seinien ja sekoittimien kanssa. Lähtökiteillä on katalysoiva vaikutus nukleatioilmiöön, joka mahdollistaa nukleation tapahtumisen matalammilla ylikylläisyyksillä kuin spontaani nukleatio. Sekundäärinen nukleatio on päälähde kideytymille teollisessa saostamisessa. Törmäysnukleatio on tärkein lähde sekundäärisille ytimille. Törmäykset sekoittimien, pumppujen, sekoittimen lapojen ja seinien kanssa johtavat kiteen sirpaloitumiseen ja synnyttävät

sekundäärisen nukleaation alueita. [7] Sekundäärinen nukleaatio on monimutkainen ilmiö ja koska useita kilpailevia mekanismeja tapahtuu samaan aikaan, niin nukleaationopeutta on vaikea ennustaa [9]. Yleisiä suosituksia nukleaationopeuteen ja sitä kautta lopulliseen kidekokoja-kaumaan kuitenkin on. Nukleaationopeus kasvaa ylikylläisyyden ja lämpötilan kasvaessa ja pienenee, kun pintaenergia kasvaa. [7]

Seuraava vaihe saostumisprosessissa on syntyneiden kideytymien kasvaminen, jota kutsutaan kidekasvuksi. Nukleaation tapahtumiseen vaaditaan riittävän suuri molekyylien kasaantuma. Kun riittävän suuri kasaantuma on saavutettu eli kriittinen koko on ylitetty, niin Gibbsin energia suosii kasaantumien kasvua. Jos kasaantumien koko on kriittisen koon alapuolella, se liukenee. Syntyminen ja leviäminen -malli ja sen variaatiot ennustavat, että kasvunopeus kasvaa, kun ylikylläisyys ja lämpötila kasvavat. Kidekasvu nukleaation kanssa ohjaa lopullisen partikkelikokoja-kauman systeemissä. Lisäksi olosuhteilla ja kidekasvunopeudella on merkittävä vaikutus tuotteen puhtauteen ja kidemuotoon. Kidekasvun tarkkailuun käytettävien kokeellisten tekniikoiden ja kidekasvun teorioiden ymmärtäminen on tärkeää sekä käytännöllistä teollisten saostamisprosessien kehityksessä. [7]

Kasvunopeuteen on kehitelty monenlaisia teorioita ja niitä käytäviä malleja. Malleissa, jotka perustuvat kaksikulotteiseen pintanukleatioon on havaittu, että jokainen malli poikkeaa kokeellisista havainnoista matalilla ylikylläisyyksillä saaden matalampia kasvunopeuksia. [7;9] Burton-Cabrera-Frank (BCF) -mallissa otetaan huomioon matalien ylikylläisyyksien kidekasvu ja että kiteen kasvu on jatkuvaa. BCF-mallissa on ideana, että kiteen pinnalle syntyy ruuvimainen epämuodostuma, joka mahdollistaa jatkuvan kiteen kasvamisen. Kun kiteen pinnasta tulee spiraalinen portaikko ja kun ensimmäinen taso valmistuu, pystyy kiteen kasvu jatkumaan suoraan seuraavalla tasolla. Tätä tapahtumaa on kuvattu kuvassa 2.3. [7]



Kuva 2.3: Ruuvimainen epämuodostuma ja sen muodostuminen. Muokattu lähteestä [7, s.56].

BCF-mallissa kiteen pinnan diffuusion ajatellaan olevan kasvunopeutta rajoittava tekijä. Tämä pätee höyrydiffuusiosta, mutta monesti ei nestemäisessä diffuusiosta, jossa diffuusio lähtöliuoksesta kide-neste -rajapinnalle voi olla nopeutta rajoittava vaihe. Chernovin massadiffusio -malli tuo tärkeän yhteyden kidekasvun teorialle ja käytännön saostamiselle, jossa nesteen virtaus ja

sekoittuminen on tärkeää. Kun kide on kasvamassa ylikylläisestä liuoksesta, liennut aine siirtyy liuoksesta kide-neste -rajapinnalle ja muuttuu osaksi kidettä. Tämä madaltaa liunneen aineen konsentraatiota kide-neste -rajapinnan lähistöltä. Koska liunneen aineen konsentraatio on suurempi etäisyyden kasvaessa rajapinnasta, aine diffusoituu kidepintaa kohti. Konsentraatio liunneelle aineelle jatkuvasti kasvaa rajapinnan arvosta lähtöliuoksen arvoon. Aluetta, jossa konsentraatio muuttuu, kutsutaan konsentraation rajakerrokseksi. [7]

Saostamisen mekanismeista ei tiedetä niin paljon kuin liukenevien aineiden kiteytymisen mekanismeista. Saostamisessa tapahtuu samanaikaisesti kiivasta nukleaatiota, kidekasvua ja muita prosesseja, kuten Ostwaldin kypsyminen ja agglomeraatio. [7] Ostwaldin kypsyminen vähentää läsnäolevien kiteiden määrää, kasvattaa kiteiden koon keskiarvoa ja leventää partikkelikokojakautamaa. Ilmiö tapahtuu heterogeenisissä systeemeissä, jossa kiinteä aine on dispergoituneessa tilassa. Ostwaldin kypsyminen johtuu liukoisuuksien eroista kiinteään faasiin partikkelien välillä, minkä vuoksi pienemmät kiteet liukenevat ja siirtävät aineensa suurempiin partikkeleihin. Kypsyamisprosessin nopeus määrittyy kiteiden kokojakauman, kasvu- ja liukenemiskinetiikan sekä liuoksen kuljetusominaisuuksien mukaan. [10;11;12] Agglomeraatio tai aggregointi on yleisnimitys paakkuuntumisilmiöille, kun taas flokkulaatio ja yhtyminen (coalescence) ovat tietyissä ilmiöissä käytettyjä termejä. Flokkulaatio kasaantumien vetovoimat ovat hieman suurempia kuin hylkivät voimat, jotka estävät partikkelien kosketuksen ja kasaantumia pysyvät heikkoina. Yhtyminen on tapahtuma, jossa kaksi tai useampi yksittäinen kidepartikkeli yhdistyy muodostaen suuremman kiteisen partikkelin. Aggregointi voi vaikuttaa huomattavasti valmiin tuotteen partikkelimäärään ja kokojakaumaan. [7]

Nämä kaikki prosessit on vaikea erottaa toisistaan, ja tämän vuoksi yksittäisiä prosesseja on vaikea tutkia mekanistisesti ja kokeellisesti. Saostamisessa on monta tärkeää ominaisuutta. Presipitaatit ovat yleensä niukasti liukenevia ja niiden muodostuminen tapahtuu suhteellisen korkeissa ylikylläisyysolosuhteissa. Läsnä olevat liunneet kideaineet eivät tyypillisesti vaikuta nopeasti tapahtuvaan saostumiseen, jonka vuoksi sekundääristä nukleaatiota ei tapahdu. Sen sijaan se tapahtuu homogeenisen tai heterogeenisen nukleatio prosessien kautta. Toiseksi koska saostuminen tapahtuu korkeilla ylikylläisyyksillä, niin nukleatio on tärkeässä osassa. Tästä johtuen syntyy suuri määrä kiteitä, joilla on suhteellisen pieni koko. Kiteiden koko on yleensä 0,1 ja 10 μm välillä, partikkelikonsentraation ollessa 10^{11} ja 10^{16} partikkelia/ cm^3 välillä. [7]

Lisäksi korkean partikkelikonsentraation ja pienen kidekoon vuoksi sekundäärisiä prosesseja kuten Ostwaldin kypsyminen ja agglomeraatio voi tapahtua ja suuresti vaikuttaa lopullisten presipitaattien ominaisuuksiin [7;10;11]. Jotta saavutetaan haluttuja saostuman ominaisuuksia, kolloidisysteemejä täytyy kehittää. Kolloidisysteemeillä pystytään hallita sekundäärisiä prosesseja. Neljänneksi vaadittava ylikylläisyys kiteiden runsaalle saostumiselle saavutetaan kemiallisella reaktiolla. Saostumista kutsutaankin joskus reaktiiviseksi kiteytymiseksi. Kemiallisia reaktioita voidaan nopeuttaa lisäämällä sekoittamista. Näin ollen makro- ja mikrosekoittamisen rooli on usein

tärkeä saostusprosessissa. Myös partikkelien ominaisuudet vaikuttavat saostamiseen. Kemikaalien muuttujat, joita vastaavat esimerkiksi kemikaalien puhtauden ja epäpuhtauden tasot, pitää pystyä kontrolloimaan. Monet saostettavat tuotteet voivat muodostaa useita erilaisia muotoja ja yleensä vain yksi tietty muoto on hyväksyttävä. Tämän takia saostus olosuhteita pitää pystyä kontrolloimaan, jotta haluttua tuotetta voidaan valmistaa. Partikkelin muodon lisäksi, partikkelien ominaisuudet täytyy pystyä toistamaan eri saostamiserien välillä. Tämä on erityisen tärkeää silloin, kun tuotteelle on asetetut vaatimukset. [7]

Saostuman partikkelikokojakauma on myös riippuvainen reaktanttien lisäystavasta sekä -paikasta saostajaan nähden. Teollisessa saostamisessa käytetään sekoittajaa tai jotain muuta laitetta tai järjestelyä, joilla varmistetaan riittävä sekoittuneisuus. Yleensä sekoitus on kiivasta ja turbulenttista. Turbulenttinen sekoittaminen saostuksissa on monimutkainen prosessi, joka voidaan jakaa kolmeen yksinkertaisempaan tasoon. Tasot ovat mikro-, meso- ja makrosekoittaminen. Mikrosekoittamisen mittakaava on molekyylitaso ja makrosekoittamisen on koko liuos. Mesekoittamisen mittakaava on yleensä pienen alueen, esimerkiksi syöttöputken lähialue. [7]

Reaktio kahden aineen välillä synnyttää ylikylläisyyden, joka käynnistää nukleaation ja myöhemmin kasvun saostuneille kiteille. Kemiallinen reaktio on molekyylitason prosessi ja välittömän reaktion tapauksessa ylikylläisyyden luominen saadaan aikaa mikrosekoittamisella. Sekoittaminen vaikuttaa myös paikallisiin ylikylläisyysalueiden muodostumiseen. Nukleaatio ja kasvun kineetiikka, jotka määrittävät tuotteen laadun ovat riippuvaisia ylikylläisyydestä. Ylikylläisyyteen taas vaikuttaa reaktanttien lisäystapa, alkuperäiset konsentraatiot ja syötön konfiguraatio. Tämän vuoksi mikrosekoitus vaikuttaa kaikkiin saostamisen vaiheisiin. [7]

Kriittisen kasvunopeuden metodi mahdollistaa sallittujen kasvunopeuksien alueen määrittämisen tietylle suljetussa systeemissä saostuvalle sakalle. Tämä varmistaa tehokkaan kasvun saostumassa ilman uusien kiteiden syntymistä. Kriittinen kasvunopeus on alue, missä ylikylläisyys taso on vain hieman alempi kuin nukleaation tapahtumiseen vaaditaan. Tästä johtuen vain kidekasvua tapahtuu. Kriittiset kasvunopeudet ovat kiteen koosta riippuvaisia, jonka vuoksi eri kasvunopeuksia voidaan käyttää kiteen kasvun eri vaiheissa. Kun tiedetään tietyissä olosuhteissa kasvavien kiteiden kriittinen kasvunopeus, voidaan maksimoida saostusprosessin saanto ilman uusien kiteiden syntymistä. Kapeamman partikkelikokojakauman lisäksi pitämällä prosessin olosuhteet hieman kriittisen kasvunopeuden alapuolella vähennetään Ostwaldin kypsyämistä. Asettamalla kasvunopeus ja sitä kautta ylikylläisyys vakioksi, voidaan muilla tavoilla kontrolloida kiteen morfologiaa sekä pinnan ominaisuuksia. Käyttämällä kasvunopeuksia, jotka ovat kriittisen kasvunopeuden alapuolella, varmistaa ettei uusia kideytymiä synny ja raekokojakauma pysyy kapeana. Tällä metodilla mahdollistetaan ennustettavasti manipuloimaan partikkeleiden lopullista kokoa muuttamalla kasvunopeutta ja/tai saostuksen aikaa erien välillä. [7]

Osassa teollisissa sovelluksissa, joissa käytetään nopeita kemiallisia reaktioita, voidaan käyttää suojaavia kolloideja sitomaan agglomeraatioon taipuvia kideytimiä. Esimerkiksi lääketeollisuudessa surfaktantteja eli pinta-aktiivisia aineita käytetään samaan tarkoitukseen. Sellaiset kolloidit tai surfaktantit adsorboituvat ja muokkaavat ytimien varausta tai tuottavat avaruudellista vakautta. Tarkoin valituissa olosuhteissa agglomeraatio voidaan lähes kokonaan poistaa ja sekundääristä törmäys nukleatiota ei tapahdu edes kiivaissa sekoitus olosuhteissa. Joissain sovellutuksissa käytetään lisäaineita kuten reaktantin syötön väliaikainen lopetus, lämpötilan kasvattaminen, yhden reaktantin käyttö ylimäärin, kypsytyksineen käyttö tai liuottimen lisääminen, jotta saavutetaan nopeampi kideytimien stabilisoituminen. [7]

2.1 Saostaminen teollisuudessa

Teollisuudessa saostuksia tehdään jatkuvana saostuksena sekä eräsaostuksena. Jatkuvassa saostuksessa tuotetta poistetaan jatkuvasti kiteytimestä ja poistettavan tuotteen mukana saattaa poistua partikkeleita, jotka ovat vielä kasvuvaiheessa. Eräsaostuksessa saostunut tuote poistetaan ajon päätteeksi, joten kasvuvaiheessa olevia partikkeleita ei poisteta saostuksen aikana. Tämän vuoksi eräsaostamisella pystytään saamaan kapeampia partikkelikokojakaumia kuin jatkuvalla saostamisella. Suurin osa niukkaliukoisista kiteisistä materiaaleista valmistetaan eräsaostuksella. Eräsaostamisessa myös koko ydinpopulaatio muodostuu ja stabiloituu prosessin ensimmäisten minuuttien aikana. [7]

Sekoitus on myös tärkeä muuttuja, jolla voidaan vaikuttaa eräsaostamisen lopputulokseen. Riittävä sekoitus on tarpeellinen, jotta kiteet saadaan pidettyä suspensiossa. Tällä varmistetaan riittävä energian siirtyminen ja saavutetaan yhdenmukaiset suspension ominaisuudet koko kiteytymässä. Sekoittamisella saadaan myös vähennettyä agglomeraation tapahtumista. Aluksi sekoitusnopeutta kasvattamalla partikkelin koon keskiarvo saattaa kasvaa paremman aineensiirron vuoksi. Kun sekoitusnopeutta kasvatetaan vielä, niin kasaantumukset alkavat hajota takaisin yksittäisiksi partikkeleiksi. [7]

Myös lähtöaineiden syötön sijainnilla on merkitystä partikkelin koon keskiarvolle. Esimerkiksi syötön ollessa sekoittimen lavan kärjen vieressä saadaan partikkeleille suuria keskiarvokokoja, kun taas syötön ollessa nesteraajapinnassa saadaan pieniä keskiarvokokoja. Myös nukleation ja kidekasvun erottaminen on tehokas tapa saavuttaa kapea partikkelikokojakauma eräsaostamisessa. Nukleatiota kontrolloidaan siten, että ytimiä muodostuu vain saostamisen alussa. Alkunukleation jälkeen ylikylläisyys pidetään kriittisen kasvunopeuden alapuolella, jotta uusia ytimiä ei muodostu. [7]

Lopullisen kide tuotteen laatuun, tuottoon ja erien väliseen johdonmukaisuuteen voivat vaikuttaa useat muuttujat, kuten eräsykkien pituus, ylikylläisyysprofiili, ulkopuolisten ydinkiteiden lisäämi-

nen, kiteyttimen seiniin muodostuvien saostumien hallinta, raekokojakauman hallinta, kasvunopeus erot sekä sekoitus. Ylikylläisyysprofiili vaikuttaa eräkiteytymisessä merkittävästi nukleatioon ja kasvuprosesseihin. Yksi suurimmista ongelmista eräkiteyttämässä on kiteiden saostuminen lämmönvaihtopinnoille. Tämä johtuu siitä, kun ylikylläisyys on normaalista korkeimmillaan kyseisten pintojen läheisyydessä. Kun kiteiden muodostumista tapahtuu näillä pinnoilla, kidesaostumien kasaantuminen äkillisesti voi aiheuttaa vakavan lämmönsiirto-ongelman laitteistolle. Ongelma voidaan minimoida pitämällä yllä riittävää sekoittuneisuutta ja tekemällä lämpötilamuutokset hitaasti. [7]

Yksinkertaistettuna saostamisprosessissa valitaan saostussammio, käytettävät liuokset eli saostettava aine ionimuodossa ja saostaja-aine liukoisessa muodossa, saostusaika, syöttönopeudet, sekoitusnopeus, pH-alue ja lämmitys. Saostaja-aineen valinnassa varmistetaan, ettei mikään muu ioni saostu samalla sekä minimoidaan käytettävistä ioneista aiheutuvat mahdolliset epäpuhtaudet. Koska käytännössä saostamisen olosuhteet eivät ole ideaalisia, tulee saostamisessa ottaa huomioon lisäparametrejä. Liuokset täytyy valmistaa, jos niitä ei hankita valmiina. Valmistuksessa pyritään pääsemään mahdollisimman lähelle haluttua konsentraatio arvoa. Yleensä konsentraation saaminen tietylle alueelle on riittävä ja sen säätäminen johonkin tiettyyn arvoon ei ole välttämätöntä. Kun saostusparametrit on valittu, saostus käynnistetään ja sitä pidetään yllä halutun ajan, jona aikana parametrejä tarkkaillaan ja mahdollisesti säädetään takaisin rajojen sisään arvон poiketessa sallitulta väliltä. Tämän jälkeen prosessi ajetaan alas ja muodostunut sakka erotetaan ja kuivataan. Lisäksi syntynyt sakka sisältää epäpuhtauksia, joita yritetään poistaa esimerkiksi puhdistamalla sakka kuumalla vedellä useaan kertaan. Sakan kuivaaminen voidaan tehdä esimerkiksi lämpökaapissa. Koska sakka saattaa alkaa hapettumaan tavallisessa lämpökaapissa, se voidaan kuivata myös vakuumlämpökaapissa. Vakuumlämpökaapilla voidaan poistaa ilma kaapin sisältä ja vaihtoehtoisesti korvata se typellä, mikä estää hapettumisen. [7]

Prosessissa voidaan käyttää kompleksimuodostaja-aineita, dispergoivia aineita ja vaahdonestoaineita ja lisäksi edellä mainittuja pinta-aktiivisia aineita ja kolloideja. Kompleksimuodostaja-aineet ovat kemikaaleja, jotka muodostavat esimerkiksi metalli-ionien kanssa kompleksin. Hyvänä esimerkkinä on EDTA, joka pystyy muodostamaan kompleksin esimerkiksi +2 arvoisien metalli-ionien kanssa. [13]

Pinta-aktiiviset aineet, yleisemmin surfaktantit, ovat amfifiilisiä tai amfipaattisia molekyylejä, jotka muodostuvat polaarittomasta hydrofobisesta osasta, joka on yleensä joko suora tai haarautunut hiilivety- tai hiilifluoridiketju sisältäen 8–18 hiiliatomia. Hydrofobinen osa on kiinni polaarissa tai ionisessa osassa eli hydrofiilisessa osassa. Hydrofiilinen osa voi olla ioniton, ioninen tai kahtais-ioninen, missä kahdessa jälkimmäisessä tapauksessa on mukana vastaioni. Hiilivetyketju reagoi heikosti vesimolekyylien kanssa vesipohjaisessa ympäristössä, kun taas polaarinen tai ioninen

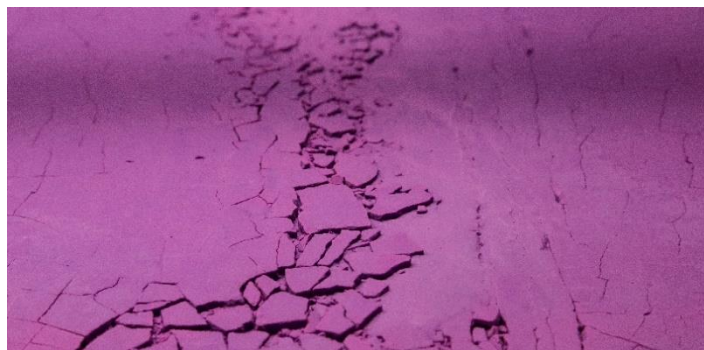
pää vuorovaikuttaa vahvasti dipoli-dipoli tai ioni-dipoli sidoksilla. Tämä vahva vuorovaikutus mahdollistaa surfaktanttien liukenemisen veteen. Surfaktantit muodostavat misellejä siten, että hydrofobinen osa on vesimolekyyleistä poispäin ja hydrofiilinen on vesimolekyylejä kohti. [14]

Emulsiot ovat hajautuneita systeemejä, joissa on kaksi toisiinsa liukenematonta nestettä. Nestepisararat ovat hajautuneena ympäröivään nesteeseen. Jotta kaksi toisiinsa liukenematonta nestettä saadaan liukenemaan toisiinsa, tarvitaan kolmas komponentti, joka on yleensä emulgaattori. Emulgaattorin valinta on tärkeää, sillä se vaikuttaa emulsion muodostumiseen ja pitkään stabiiliuteen. Dispersio on prosessi, missä aggregaatti sakka dispergoituu itsenäisiksi yksiköiksi ja estää aggregoimisen tapahtumisen. Kiinteä/neste dispersion muodostamiselle tarvitaan liukene mattoman aineen syöttö nesteeseen ja muuttamalla saostusolosuhteita suotuisiksi saadaan aikaan kiteen kasvua. [12;14]

On kaksi erilaista tapaa estää vaahdotumista: antivaahdottimet, jotka lisätään estämään vaahdon syntyminen ja deformerit, jotka eliminovat jo olemassa olevat vaahdot. Koska nestefilmien stabiilisuutta ei ole täysin ymmärretty, niin on vaikea selittää, kuinka vaahdon syntyminen ja poistaminen saavutetaan. Tähän myös vaikuttaa se, että monissa teollisuuden prosesseissa vaahtoa muodostuu tuntemattomien epäpuhtauksien takia. Kemikaalit, jotka vähentävät sisäistä viskositeettiä ja kasvattavat pinnan kuivuutta, voivat heikentää vaahdon stabiilisuutta. Myös kemikaalit, jotka vähentävät pinnan viskositeettiä ja elastisuutta voivat heikentää vaahdon stabiilisuutta. [14]

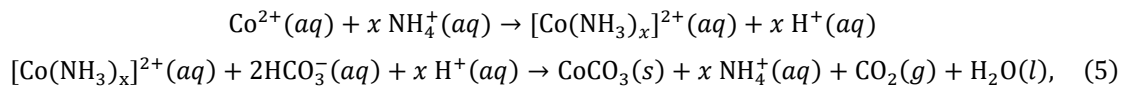
2.2 Kobolttikarbonaatti

Kobolttikarbonaatti on epäorgaaninen ioniyhdiste, jonka kemiallinen kaava on CoCO_3 . Se on väriltään pinkki tai purppura. Kobolttikarbonaattia löytyy luonnostaan sferokobaltiitti nimisessä mineraalissa. Suuria esiintymiä kyseisestä mineraalista on löytynyt Kongon demokraattisesta tasavallasta. Kobolttikarbonaatti on luokiteltu haitalliseksi ympäristölle ja sen epäillään aiheuttavan perimäaurioita ja syöpää [15]. Kobolttikarbonaattia käytetään esimerkiksi akkuteollisuudessa, mineraalina rehussa lehmille ja lampaille, pigmenttinä keramiikassa ja vetyprosessoinnin katalyyttinä [16]. Kuvassa 2.3 on esitettyä kobolttikarbonaatti sakkaa.

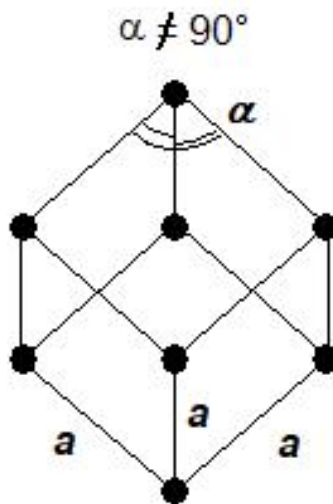


Kuva 2.3: Kobolttikarbonaatti sakka.

Kobolttikarbonaatin moolimassa on $M = 118,942 \text{ g/mol}$, sulamispiste on $T_m = 280 \text{ °C}$ ja tiheys on $\rho = 4,2 \text{ g/cm}^3$. Kobolttikarbonaatin liukoisuustulo on $K_{sp, \text{CoCO}_3} = 1,4 \cdot 10^{-13}$, kun lämpötila on 25 °C [17]. Koska liukoisuustulo on pieni, lähes kaikki ionit saostuvat ja ovat näin ollen otollisia aineita saostamiselle. Koboltin saostamisessa voidaan esimerkiksi käyttää kobolttisulfaattiliuosta ja sen saostajana ammoniumbikarbonaattiliuosta, jolloin saostuu kobolttikarbonaattia reaktioyhtälöllä



missä $x = 1, 2, \dots, 6$ [18]. Kiderakenne on romboedrinen, eli kaikki hilavektorit ovat samanpituiset ja niiden väliset kulmat ovat yhtä suuria. Hilavektoreiden väliset kulmat poikkeavat 90° . [19] Romboedrinen kiderakenne on piirretty kuvaan 2.4.



Kuva 2.4: Romboedrinen kiderakenne

Akkumateriaaleissa käytetyt kobolttipartikkelit ovat kobolttioksidia (Co_3O_4). Kobolttikarbonaattipartikkelit kuumennetaan $700\text{--}900 \text{ °C}$:seen uunissa, joka hapettaa koboltin. Kobolttioksidin muoto halutaan yleensä pallomaiseksi, koska pallomainen rakenne pakkautuu hyvin tarvittavaan koon.

3. KOBOLTTIKARBONAATIN VALMISTUS

Kiina on maailman suurin kobolttituotteiden valmistaja, joten lähes kaikki tässä kandidaatintyössä käytetystä patenttiaineistosta ovat kiinalaisia patenteja [5]. Patentit ovat helpoin tapa selvittää miten yhtiöt valmistavat tuotteitansa. Kaikkea tietoa ei patenteihin kirjoiteta sen vuoksi, että se ei ole ollut olennaista patentin kannalta tai sitä ei haluta kertoa liian tarkasti.

Kuten 2. luvussa kerrottiin, saostamiseen liittyy monia eri parametrejä, jotka vaikuttavat saostuneen sakan ominaisuuksiin. Haluttuja ominaisuuksia voidaan saavuttaa monella eri parametrijohdistelmällä, mutta valitussa yhdistelmässä voi olla jokin muu haluttu ominaisuus huono. Näin ollen tarkoituksena on löytää parametrijohdistelmä, jolla halutut ominaisuudet saadaan riittävän hyviksi.

Patenteista kerätyt parametrit ovat kootusti liitteessä 1. Patentit on eroteltu kobolttikarbonaatin valmistustapojen mukaan. Valmistustapoja ovat lämpötilan vaihtelu saostuksen aikana, matalien lämpötilojen käyttö, fysikaalisten ominaisuuksien tarkkailu, pH:n tarkkailu, saostaminen ilman sekoitusta ja lisäkemikaalien käyttö. Lisäksi luvussa 3.6 patenteja tarkastellaan graafisesti.

3.1 Lämpötila-menetelmät

Aineistossa on kahdenlaisia lämpötilaan pohjautuvia menetelmiä: esi- ja loppulämmitys menetelmät sekä matalia lämpötiloja käyttävät menetelmät. Esi- ja loppulämmityksellä olevia patenteja oli kaksi. Patenteissa oli esimerkkejä, joissa oli ajettu hieman eri parametreillä. Taulukkoon 3.1 on kerätty parametrit patenteista, joissa vaihdellaan lämpötiloja saostuksen aikana.

Taulukko 3.1: *Patentit vaihtelevilla lämpötiloilla saostuksen aikana.*

Patentti numero	Esimerkki	Esilämmitys (°C)	Lämpötila (°C)	Loppulämmitys (°C)
CN 101973592 B [20]		40 - 60	60 - 90	50 - 70
	1	40	65 ± 5	50
	2	50	70 ± 5	55
	3	50	80 ± 5	55
	4	50	80 ± 5	60
	5	60	90 ± 5	70
CN 104944475 A [21]		40 - 70	40 - 70	40 - 70
	1	55 ± 5	55 ± 5	55
	2	65 ± 5	65 ± 5	65
	3	55 ± 5	60 ± 5	55
	4	65 ± 5	65 ± 5	65

Esilämmitys tarkoittaa käytettävien liuosten lämmittämistä ennen kuin niitä aletaan lisäämään reaktoriin, lämpötila sarake on liuosten lisäämisen aikana oleva lämpötila eli reaktion alkuvaiheen lämpötila ja loppulämpötila tarkoittaa lisäämisen lopettamisen jälkeistä lämpötilaa, niin kauan kuin saostusta pidetään käynnissä. Patentissa 101973592 B lämpötilavaihtelut vaiheiden välillä ovat suurempia kuin 104944475 A patentissa [20;21]. Sekoitusnopeudet myös poikkeavat toisistaan arvojen ollessa ensimmäisessä 800–1200 rpm ja toisessa 250–350 rpm.

Lämpötilavaihteluiden lisäksi patenteissa liuoksien lisäykset tapahtuvat vaiheittain, joka myöskin erottaa ne suurimmasta osasta aineiston patenteista. Vaiheiden vaihtuessa lisäysnopeus kasvaa. Patentissa 101973592 B lisäysvaiheita on kaksi ja patentissa 104944475 A kolme lisäysvaihetta [20;21]. Eroista johtuen ensimmäisen raekokojakauman D50 on 5–8 µm ja jälkimmäisen 20–30 µm. Raekokojakauman poikkeavuuteen on suuresti vaikuttanut sekoitusnopeuksien erot. Kun sekoitusnopeus on suuri, partikkelien koot pysyvät pienempinä kuin pienempiä sekoitusnopeuksia käyttäessä.

Patentteja, joissa käytetään matalia lämpötiloja, on myös kaksi. Matalla lämpötilalla tarkoitetaan suhteellisesti pienempiä käyttölämpötiloja kuin muissa patenteissa. Patentista CN 102910686 A oli myös esimerkkejä eri lämpötiloilla [23]. Lämpötilalla voidaan säädellä ylikylläisyyden tasoa ja se lisää lämpöenergiaa tapahtuviin reaktioihin, joten sillä on suuri vaikutus partikkelien saostumiseen. Matalia lämpötiloja käyttävät patentit on esitetty taulukossa 3.2.

Taulukko 3.2: *Patentit, joissa käytetään matalia lämpötiloja saostamisessa.*

Patentti numero	Esimerkki	Lämpötila (°C)	Loppulämmitys (°C)
CN 101376529 B [22]		7 ± 2	45 ± 2
CN 102910686 A [23]		15 - 30	-
	1	0	-
	2	15	-
	3	30	-

Aineiston muissa patenteissa lämpötila oli 50–90 °C:en välillä lähes poikkeuksetta, joten näissä patenteissa on huomattavasti matalampi lämpötila kuin muissa. Patentissa 101376529 B liuosten lisäämisen jälkeen syntynyt liuos siirretään reaktoriin, jossa on lämmitys ja saostus saatetaan loppuun siellä [22].

3.2 Fysikaalisten ominaisuuksien tarkkaileminen

Saostamisen aikana tarkkaillaan montaa eri parametria, jotta tiedetään, että prosessi sujuu suunnitelmien mukaan. Tästä hyvänä esimerkkinä on patentti 101973591 B, jossa kerrotaan, että pH mitataan kahden tunnin välein ja kiintoainetta mitataan neljän tunnin välien [24]. Kiintoaineen arvo pidetään koko saostuksen ajan 120 ± 10 g/l:ssa ja pH:n vaihteluväli on 7,9–8,1. Kiintoaineen ylläpitämisellä varmistetaan, että partikkelien määrät ja koot pysyvät halutuissa arvoissa. Patentissa 101830521 B prosessia ajetaan osittain ominaisuuden mukaan [25]. Siinä tarkkaillaan värin

vaihtumista vaaleanpunaiseksi, jonka jälkeen CoCl_2 -liuoksen lisäämisnopeutta pienennetään. Värin vaihtuminen vaaleanpunaiseksi merkitsee saostuneiden kobolttikarbonaatti partikkeleiden määrän kasvua. Taulukossa 3.3 on esitetty patentti 10183521 B parametrejä.

Taulukko 3.3: *Parametrejä patentille, jossa tarkkaillaan väriä saostuksen aikana.*

Patentti numero	Esimerkki	Lisätietoa
CN 101830521 B [25]		Lisäys 4-10 h. NH_4HCO_3 : CoCl_2 tilavuussuhde 1,6-1,7. Rae-koko 3-50 μm
	1	Lisäykset: 2 vaihetta 4h. 1. 190 +- 10 l/h kunnes liuos vaaleanpunaista. 2. 90 +- 10 l/h niin kauan kuin liuosta riittää. NH_4HCO_3 950 l ja CoCl_2 575 l. D50 10 μm .
	2	Lisäykset: 2 vaihetta 8h. 1. 430 +- 10 l/h kunnes liuos vaaleanpunaista. 2. 130 +- 10 l/h niin kauan kuin liuosta riittää. NH_4HCO_3 3800 l ja CoCl_2 2300 l. D50 9 μm .

Kyseinen patentti on yksi patenteista, jossa on isomman mittakaavan esimerkkejä. Laboratoriomittakaavassa saostusreaktorien koko on alle 50 litraa, joten patentin esimerkit ovat teolliselle mittakaavalle. Patentissa sekoitusnopeutena käytetään 100–130 rpm, mikä on suhteellisen pieni D50 arvoon 9–10 μm nähden. Saostusreaktorin fyysiset ominaisuudet kuten muoto, virtauksenestolevyt ja koko vaikuttavat myös sekoitusnopeuden vaikutuksiin partikkelien kasvamisessa.

3.3 pH:n avulla saostaminen

Värin tarkkailun lisäksi myös pH:ta voidaan käyttää prosessin muutospisteinä. Patentissa 102701292 B saostajaa lisätään niin kauan kuin pH on 7,0–7,5 rajan alapuolella, jonka jälkeen lisääminen lopetetaan ja annetaan reagoida 20–40 minuuttia [26]. Käytettävä saostaja on emäkistä, joten se aiheuttaa pH arvon nousemisen. Kyseisen patentin parametrejä on esitetty taulukossa 3.4.

Taulukko 4: *102701292 B patentin saostus parametrejä.*

Patentti numero	Esimerkki	pH	Lisätietoa
CN 102701292 B [26]		4,75-5,20	Saostajaa lisätään 250-800 l/h kunnes pH 7,0-7,5, reaktioaika 20-40 min
	1	4,75	Saostajaa lisätään 800 l/h kunnes pH 7,5, reaktioaika 20 min
	2	4,8	Saostajaa lisätään 588 l/h kunnes pH 7,2, reaktioaika 30 min
	3	5,09	Saostajaa lisätään 280 l/h kunnes pH 7,2, reaktioaika 30 min
	4	5,2	Saostajaa lisätään 250 l/h kunnes pH 7,0, reaktioaika 40 min

pH sarake on CoCl_2 -liuoksen aloitus-pH. Patentissa on myös suhteellisen lyhyet reaktioajat. Aineistossa loppureagointi eli liuosten lisäämisen jälkeen reaktiota on pidetty yllä tunnista ylöspäin. Esimerkeissä ei mainittu, kuinka kauan suunnilleen kestää, että pH on riittävän korkea. Lisäksi patentin lisäysnopeudet vaihtelevat paljon esimerkkien välillä, minkä vuoksi myös lisäysajat vaihtelevat paljon.

3.4 Saostaminen ilman sekoitusta

Sekoittamisella pidetään seos homogeenisenä ja yritetään estää paikallisten alueiden syntymistä, missä seos ei sekoitu ollenkaan. Paikallisissa sekoittumattomissa alueissa saattaa tapahtua ei-toivottua nukleaatiota. Sekoittamisella myös voidaan kontrolloida partikkelien kasvua. Lisäksi sekoituksesta johtuvat makro- ja mikrosekoitukset vaikuttavat suuresti partikkelin kasvuun ja nukleaatioon. Kahdessa patentissa ei käytetty ollenkaan sekoittamista. Kun seosta ei sekoiteta, täytyy reaktiota viedä eteenpäin muulla keinolla. Molemmissa patenteissa saostamisen ajaksi nostetaan lämpötilaa, jolloin prosessiin saadaan enemmän energiaa. Taulukkoon 3.5 on kerätty parametrejä patenteista, joissa ei käytetä sekoittamista saostuksessa.

Taulukko 3.5: *Patentit, jossa saostetaan ilman sekoitusta*

Patentti numero	Esimerkki	Lisätietoa
CN 101376529 B [22]		Liuosten syöttö lopetetaan kun $1,5 \text{ m}^3$, reaktiota jatketaan, kunnes partikkelikoko on $3\text{--}6 \text{ }\mu\text{m}$ ja ilman sekoitusta. Reaktioaika noin 18 h.
CN 103887487 A [27]		Reaktio aika 1-24 h. Ei sekoitusta.
	1	Saostajana toimii Na_2CO_3 . Reaktioaika 8 h. Ei sekoitusta.
	2	Saostajana toimii KHCO_3 . Reaktioaika 8 h. Ei sekoitusta.
	3	Saostajana toimii NH_4HCO_3 . Reaktioaika 8 h. Ei sekoitusta.

Patentti 101376529 B on sama patentti, jossa saostettiin ensin matalassa lämpötilassa ja lämpötilaa nostettiin, kun liuokset on lisätty [22]. Lisäksi liuoksia lisätään, kunnes tietty tilavuus on saavutettu. Liuosten lisäyssuhdetta ei patentissa mainita. Patentissa haetaan tiettyä raekokoja-kaumaa, sillä prosessi pysäytetään vasta kun partikkelikoko on $3\text{--}6 \text{ }\mu\text{m}$.

Jälkimmäisessä patentissa liuokset sekoitetaan keskenään, jonka jälkeen ne laitetaan reaktoriin. Reaktori suljetaan ja lämmitetään uunissa $50\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$:en. Reaktioajan jälkeen seos jäähdytetään, pestään vedellä ja etanolilla ja kuivataan. Patentin esimerkeissä käytetään eri saostajia, mutta reaktioajat ovat samat. Lisäksi lopullisen tuotteen raekoosta ei mainita patentissa, joten eri saostajan vaikutusta kyseisessä patentissa ei voida arvioida. CN 103887487 A patentissa on yksi

korkeimmista lämpötiloista aineistosta [27]. Kyseistä patenttia ei ainakaan sellaisenaan voi käyttää isommissa mittakaavoissa, koska isojen nestemäärien lämmittämistä uuneissa ei olisi tehokasta eikä taloudellisesti kannattavaa.

3.5 Lisäkemikaalien käyttö saostamisessa

Saostamisessa voidaan käyttää myös lisäkemikaaleja, jotta reaktiota on helpompi ohjata. Lisäkemikaaleihin kuuluvat esimerkiksi kompleksimuodostaja-aineet, dispergoivat aineet, pinta-aktiiviset aineet ja vaahdonestoaineet. Patentit, joissa käytetään kompleksimuodostaja-aineita ja dispergoivia aineita on kirjattu taulukkoon 3.6. Taulukossa on annettu esimerkit, mitä kyseisessä patentissa on mahdollista käyttää. Patenteissa on myös voitu käyttää vain muutamaa kemikaalia ja on listattu ylimääräisiä, jottei käytetty kemikaali ole niin ilmiselvä.

Taulukko 3.6: *Patentit, joissa lisäkemikaaleina on käytetty kompleksimuodostaja aineita ja dispergoivia aineita*

Patentti numero	Esimerkki	Lisäysaine	Lisäysaine tyyppi
CN 103771545 B [28]		NH_4OH , EDTA:n Na-suola, etyleenidiamiini, PAA, Natriumtartraatti, sitruunahappo / metanoli, etanoli, asetoni, etyleeniglykoli, butanoli, propanoli, heksaani, PVP, CTAB, polyakryylihappo, oleiini happo, polyetyleeniglykoli, PVA	Kompleksimuodostaja-aine/ dispergoiva aine
	1	NH_4OH / PVP	Kompleksimuodostaja-aine/ dispergoiva aine
	2	Sitruunahappo / etanoli	Kompleksimuodostaja-aine/ dispergoiva aine
	3	Polyakryyliamiini ja etyleenidiamiini / PAA, butanoli ja asetoni	Kompleksimuodostaja-aine/ dispergoiva aine
	4	EDTA, natriumtartraatti ja etyleenidiamiini / heksaani, CTAB ja PVA	Kompleksimuodostaja-aine/ dispergoiva aine
	5	NH_4OH , EDTA, PAA, etyleenidiamiini ja natriumtartraatti / asetoni, etyleeniglykoli, butanoli, PVP, oleiinihappo ja PEG	Kompleksimuodostaja-aine/ dispergoiva aine
CN 103887487 A [27]		Natriumpolyfosfaatti, natriumpyrofosfaatti, TEOA, dietanoliamiini, Viinihappo, askorbiinihappo, glukonihapon natrium suola, natriumalginaatti	Kompleksimuodostaja-aine
	1	Natriumpolyfosfaatti	Kompleksimuodostaja-aine
	2	TEOA	Kompleksimuodostaja-aine
	3	TEOA	Kompleksimuodostaja-aine

Kompleksimuodostaja-aineet muodostavat metalli-ionien kanssa komplekseja, joka mahdollistaa ionien saatavuuden nukleaatiota ja kiteen kasvua varten. Dispergoivilla aineilla varmistetaan, että kompleksit ja syntyneet partikkelit sekoittuvat nesteeseen eivätkä muodosta liian suuria paikallisia kasaantumia. Patentissa CN 103771545 B käytetään kompleksimuodostaja-aineita ja dispergoivia aineita, kun taas patentissa CN 103887487 A käytetään vain kompleksimuodostaja-aineita [27;28]. Kuten jo aikaisemmin mainittiin, jälkimmäisessä patentissa ei käytetä sekoittamista ollenkaan, jolloin dispergoivia aineita ei tarvitse käyttää. Lisäksi patentissa CN 103887487 A käytettävien kemikaalien vaikutusta ei voi arvioida, koska patentissa ei ole mainittu valmiiden partikkeleiden fyysisiä ominaisuuksia [27]. Myöskään patentissa CN 103771545 B ei mainita partikkeleiden fyysisiä ominaisuuksia, joten lisäkemikaalien vaikutusta ei voida arvioida [28].

Pinta-aktiivisista aineista ja vaahdonestoaineista on kummastakin yksi patentti. Taulukkoon 3.7 on kerätty tiedot näistä patenteista. Pinta-aktiivisilla aineilla pystytään hallitsemaan helpommin muodostuvien partikkelien kokoja valitsemalla tietyn kokoisia misellejä muodostavia kemikaaleja. Misellit myös auttavat saamaan seokseen suspension. Vaahdonestoaineilla nimensä mukaisesti estetään vaahdon syntyminen kokonaan saostamisen aikana.

Taulukko 3.7: *Patentit, joissa lisäkemikaaleina ovat vaahdonestoaineet tai pinta-aktiivisia aineet.*

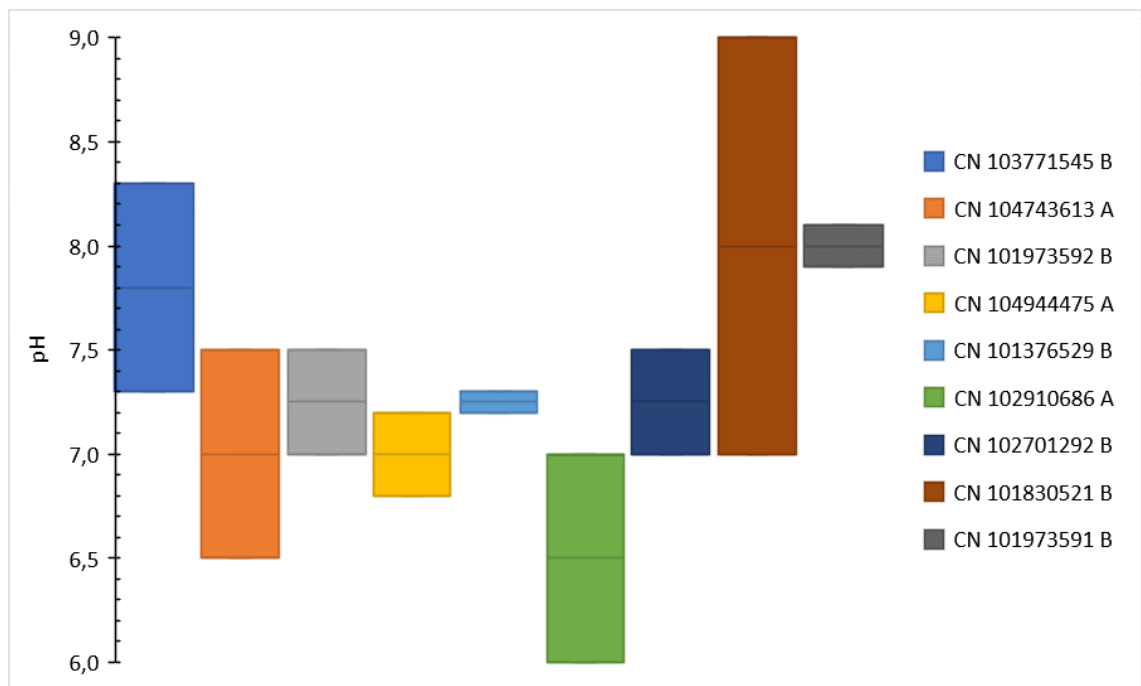
Patentti numero	Esimerkki	Lisäysaine	Lisäysaine tyyppi
CN 103922426 A [29]		Polymetyylisiloksaani	Vaahdonesto-aine
	1	Dimetyylisyklosiloksaani	Vaahdonesto-aine
CN 104743613 A [30]		PVP, PVA, CTAB, PEG tai/ja GLY	Pinta-aktiivinen aine
	1	PVP	Pinta-aktiivinen aine
	2	CTAB	Pinta-aktiivinen aine
	3	PEG	Pinta-aktiivinen aine

Patentissa CN 103922426 A vaahdonestoaineen lisäksi saostuksen aikana lämpötila pidetään huoneenlämpöisenä. Saostamisen reaktioaika on 12–24 h ja seosta sekoitetaan noin yksi tunti, jonka jälkeen sen annetaan reagoida rauhassa. Patentissa ei kuitenkaan mainita partikkelien fyysisiä ominaisuuksia, joten vaahdonestoaineen vaikutusta ei voida arvioida. Lisäksi esimerkkejäkin on vain yksi. [29] Pinta-aktiivisia aineita käyttävä on patentti CN 104743613 A [30]. Siinä esimerkkien D50 on järjestyksessä 26,6 µm, 20,0µm ja 17,5 µm. Surfactanttien vaikutusta saostuksiin

ei voi suoraan verrata, sillä saostuksissa muut olosuhteet vaihtuvat myös. Kuitenkin patentin partikkelien D50 on käytössä olevan aineiston suurimmasta päästä, joka tukee surfaktanttien partikkelin koon kasvatusominaisuutta.

3.6 Patenttien graafinen tarkastelu

Tässä luvussa on havainnollistettu aineiston patenteja graafisesti mahdollisuuksien mukaan. Näin pystytään vertailla patenteja toisiinsa helpommin. Koska patenteissa ei ole juurikaan mainittu saostuksessa syntyneiden lopputuotteiden fyysisiä ominaisuuksia, niin tarkastelu painottuu pääasiassa saostusparametreihin. Kuvaan 3.1 on esitetty patenttien pH alueita.

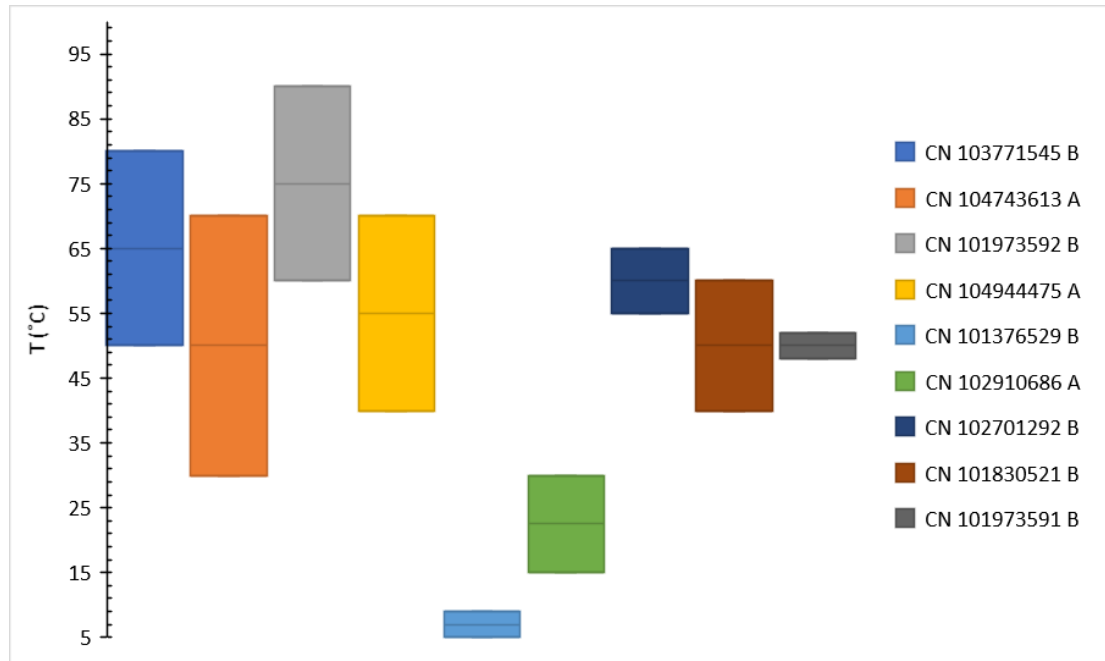


Kuva 3.1: Patenteissa ilmoitetut pH alueet.

Palkeissa oleva lävistävä viiva havainnollistaa palkkien keskikohdan. Kuvaajasta voidaan havaita, että pH alueet ovat suhteellisen kapeita. Alueet ovat pääasiassa 0,5–1 yksikön sisään. Poikkeuksena patentti CN 101830521 B, jossa väli on 2 yksikköä ja patentit CN 101376529 B sekä CN 101973591 B, joiden välit ovat järjestyksessä 0,1 ja 0,3 yksikköä [22;24;25]. Patentissa CN 101830521 B väli on suhteessa muihin suuri ja sen esimerkeissä ei ole tarkennettu, mitä pH alueita niissä on käytetty [22]. pH alueita ei ole joko pidetty olennaisina tai niitä ei ole haluttu tarkentaa.

Patentteja aineistossa on 13 ja niistä pH alue on ilmoitettu yhdeksässä. Myös saostuksissa käytettävien lämpötila-alueiden ilmoittavien patenttien määrä on yhdeksän. Lämpötila-alueet patenteista on merkitty kuvaan 3.2. Vaikka sekoitusnopeus on tärkeä saostusparametri, niin paten-

teissa olevien tietojen perusteella niitä ei voi verrata keskenään. Tämä johtuu siitä, että sekoitusnopeuden vaikutukset riippuvat myös saostusastian fyysisistä mitoista, kuten läpimitta, tilavuus ja virtaavuuden häiritsevyys. Jotta pelkät sekoitusnopeudet olisivat vertailukelpoisia, täytyisi kaikkien saostusastioiden olla samanlaisia.



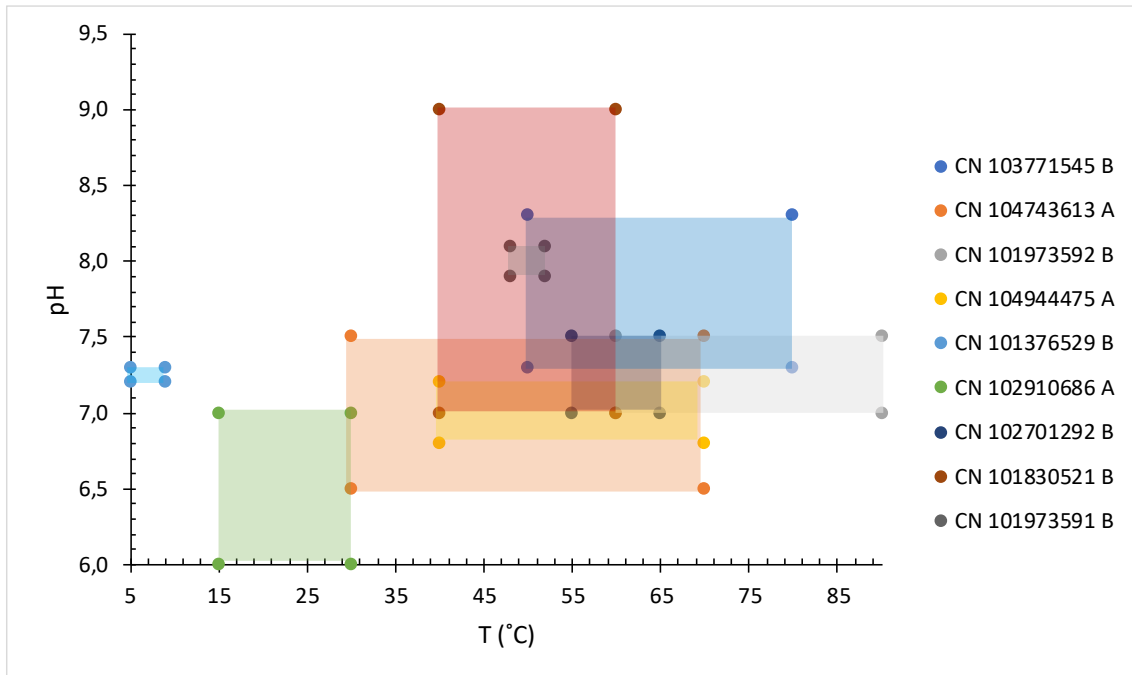
Kuva 3.2: Patenteissa ilmoitetut lämpötila alueet.

Suurimmassa osassa lämpötilavälit ovat noin 20 lämpöasteen suuruisia. Lopuissa 10 lämpöastetta tai vähemmän. Patenteissa 101376529 B ja 102701292 B on ilmoitettu hyvin tarkat välit [22;26]. Patenteissa ei ole ilmoitettu erillisiä esimerkkejä. Muissa patenteissa on ilmoitettu patentille yleisempi koko patentin parametrialue ja esimerkeissä niiltä alueelta on käytetty pienempi alue.

Loput kolme kuvaajaa on tehty siten, että on valittu kaksi parametria ja niiden mukaan määritetty välien kulmapisteet, jotka muodostavat suorakaiteen. Sen jälkeen suorakaiteen sisäalue on maalattu havainnollistamaan minkä kokoisella alueella kussakin patentissa saostuksen suhteen ollaan. Kuvaajiin valitut parametri parit ovat T (°C) ja pH, pH ja $c(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$ ja pH ja D50. Näillä parametreilla saadaan hyvä käsitys patenteista ja niiden suhteista toisiinsa. Kuten aikaisemmin mainittiin sekoitusnopeutta ei voi tässäkin käyttää havainnollistamiseen. Lämpötilan ja pH:n väliset alueet eri patenteissa on piirretty kuvaan 3.3.

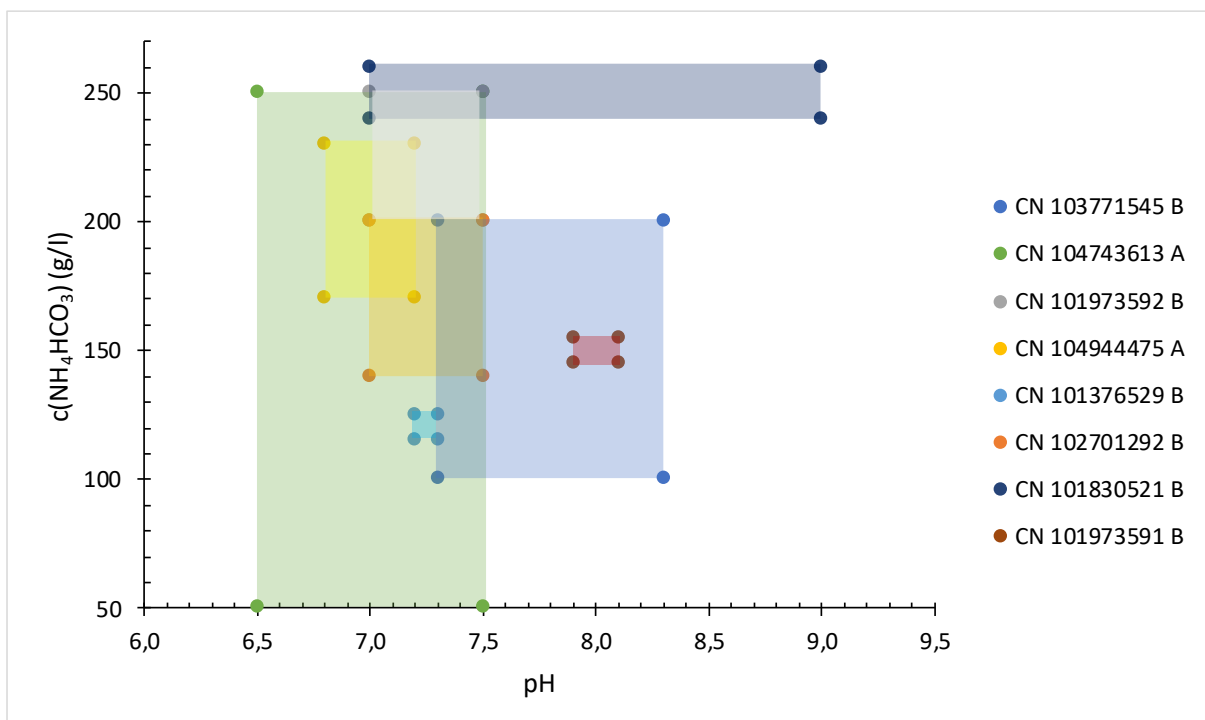
Kuvaajasta nähdään, että suurin osa patenteista leikkaa toisiaan. Se tarkoittaa sitä, että patenteissa käytetään osittain samoja lämpötila- ja pH-alueita. Poikkeuksiakin löytyy, kuten alhaisissa lämpötiloissa olevat patentit CN 101376529 ja CN 10210686 A [22;23]. Lisäksi patentissa CN

101830521 B on annettu leveä pH-alue ja patentissa CN 104743613 A on ilmoitettu leveä lämpötila-alue, jonka takia kyseiset patentit leikkaavat monen patentin alueita. Kuitenkin patentin CN 104743613 A esimerkeissä lämpötila-alueet ovat kapeammilla väleillä. [25;30]

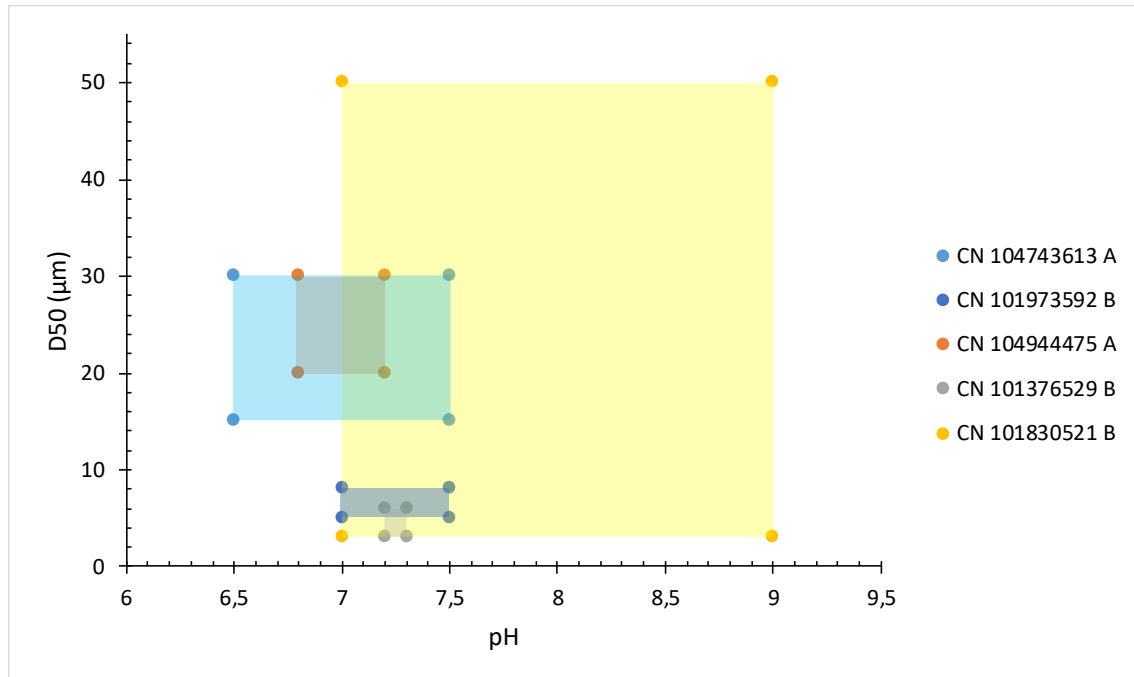


Kuva 3.3: Patenttien lämpötilan ja pH:n väliset alueet.

Ammoniumvetykarbonaatin konsentraation ja pH:n väliset alueet patenteista on esitetty kuvassa 3.4. Ammoniumvetykarbonaatin konsentraatiota on käytetty sen takia, koska suurimmassa osassa patenteja on käytetty sitä saostajana. Kuten edellisessä kuvaajassa, myös tässä osa patenteista leikkaa toisiaan. Leikkaamista on kuitenkin vähemmän kuin kuvassa 3.3.



Edellisessäkin kuvaajassa mainitussa CN 101830521 B patentissa on leveä pH ja patentissa CN 104743613 A on leveän lämpötilan lisäksi leveä konsentraatio alue [25;30]. Partikkelikoko-kauman D50 arvo oli ilmoitettu vain viidessä patentissa. D50 on hyvin tärkeä arvo kuvaamaan partikkelin ominaisuuksia, jonka takia niitä ei välttämättä haluta ilmoittaa patenteissa. Kuvassa 3.5 on kuvattu partikkelikoko-kauman D50 arvon ja pH:n väliset alueet patenteista.



Kuva 3.5: Patenttien partikkelijakauman D50 arvon ja pH:n väliset alueet.

Kuvasta voidaan havaita kaksi aluetta D50 arvon suhteen: yli 10 µm partikkeli koot ja alle 10 µm partikkeli koot. Molempien alueiden pH välit ovat kuitenkin samoilla väleillä. Alueiden lisäksi on patentti CN 101830521 B, jonka pH- ja D50-alueet ovat molemmat leveitä muodostaen suuren alueen [25]. Kyseinen patentti tässä kuvaajassa ei anna vertailulle mitään lisätietoa. Patentissa CN 101376529 B on ollut kaikissa kuvaajissa hyvin pienet välit ja siinä on tarkimmin ilmoitetut välit muihin patentteihin nähden. Patentti on myös yksi helpoimmista toteuttaa, koska reaktiota pidetään yllä tiettyyn partikkelikokoon asti ja muut parametrit on ilmoitettu kapeilla väleillä. Lisäksi patentissa ei käytetä sekoitusta, niin erilaisista ajoastioista johtuvat erot ovat pienempiä. [22]

aikana poikkesivat muista. Lisäkemikaaleihin kuului surfaktantit, dispergoivat aineet, kompleksinmuodostaja-aineet ja vaahdonestoaineet. Lisäkemikaaleja käytetään apuna saostamisessa. Esimerkiksi surfaktanteilla saadaan aikaan suspensio helpommin sen muodostaessa misellejä partikkelien ympärille.

Aineistosta saatiin helpommin verrattavaa graafisella tarkastelulla. Patenteista puuttui lopputuotteiden fysikaaliset ominaisuudet, joten tarkastelu painottui saostusparametrien vertailemiseen. Patenteista verrattiin pH-alueet, lämpötila alueet, lämpötilan ja pH:n väliset alueet, saostajan konsentraation ja pH:n väliset alueet sekä reakokojakauman D50 arvon ja pH:n väliset alueet. pH-alueet olivat pääasiassa 0,5–1 yksikön sisään arvojen ollessa 6,5–8 välillä. Lämpötilavaihtelut olivat 40–70 °C:en välillä alueiden välien ollessa 10–20 astetta. Näin ollen lämpötilan ja pH:n väliset alueet leikkasivat toisiaan usean eri patentin välillä. Saostajana suurimassa osassa patenteja oli ammoniumvetykarbonaatti, joten sen konsentraatiota on käytetty vertailussa. Konsentraatio alueet olivat 50–100 yksikön välillä arvojen ollessa 120–220 g/l. Kuten lämpötilan ja pH:n välisissä alueissa myös konsentraation ja pH:n väliset alueet leikkasivat usean patentin välillä.

Partikkelikokojakauman D50 arvoa ei ollut juurikaan ilmoitettu patenteissa. Se on hyvin tärkeä arvo kuvaamaan partikkelin ominaisuuksia, minkä takia on niitä ei välttämättä haluta ilmoittaa patenteissa. D50 arvot jakautuivat kahteen alueeseen: yli 10 μm ja alle 10 μm . Kyseisten patenttien pH-alueet ovat kuitenkin samoilla väleillä. Patenttien lopputuotteiden fysikaalisia eroja olisi ollut hyvä verrata toisiinsa, jos niistä olisi tietoa löytnyt. Lopputuotteen ominaisuuksista voitaisiin paremmin arvioida, miten parametriyhdistelmät vaikuttavat fysikaalisiin ominaisuuksiin ja millaisilla parametreilla kannattaisi lähteä saostamaan, jotta saataisiin tietynlaista tuotetta.

LÄHTEET

- [1] United States Environmental Protect Agency. [Viitattu 11.4.2019] Saatavilla: https://ias-pub.epa.gov/otagpub/display_file.jsp?docid=39829&flag=1
- [2] United States Environmental Protect Agency. [Viitattu 11.4.2019] Saatavilla: https://ias-pub.epa.gov/otagpub/display_file.jsp?docid=39827&flag=1.
- [3] United States Environmental Protect Agency. [Viitattu 11.4.2019] Saatavilla: https://ias-pub.epa.gov/otagpub/display_file.jsp?docid=39828&flag=1
- [4] London Metal Exchange. [Viitattu 11.4.2019] Saatavilla: <https://www.lme.com/en-GB/Metals/Minor-metals/Cobalt#tabIndex=2>
- [5] The Balance, T. Bell, 23.10.2019. [Viitattu 11.4.2019] Saatavilla: <https://www.thebalance.com/the-10-biggest-cobalt-producers-2014-2339726>
- [6] Zumdahl, S.S.; DeCosta, D.J. Chemical Principles 6th edition, International edition. Cengage Learning, Inc, 2009. pp.328-335
- [7] Mayerson, A.S. Handbook of Industrial Crystallization 2nd edition, Butterworth-Heinemann, 2002.
- [8] Lupulescu, A.I.; Rimer, J.D. In Situ Imaging of Silicalite-1 Surface Growth Reveals the Mechanism of Crystallization. Science, Volume 344, 2014. pp. 729-732.
- [9] Matthew A. Wall, M.A.; Cossairt, B.M.; Liu, J.T.C. Reaction-Driven Nucleation Theory. The Journal of Physical Chemistry C 2018, Volume 122, pp. 9671–9679.
- [10] Yec, C.C.; Zeng, H.C. Synthesis of complex nanomaterials via Ostwald ripening. Journal of Materials Chemistry A, Issue 2, 2014. pp. 4843–4851.
- [11] Li, J.; Zeng, H.C. Hollowing Sn-Doped TiO₂ Nanospheres via Ostwald Ripening. Journal of American Chemical Society, Volume 129, 2007, pp. 15839-15847
- [12] Zwicker, D.; Hyman, A.A.; Jülicher, F. Suppression of Ostwald ripening in active emulsions. Physical Review E, Volume 92, 2015.
- [13] Pirkanniemi, K. Complexing Agents: A Study of Short-term Toxicity, Catalytic Oxidative Degradation and Concentrations in Industrial Waste Waters. Kuopio University, Publications C. Natural and Environmental Sciences 209, 2007.
- [14] Tadros, T.F. An Introduction to Surfactants, De Gruyter GmbH, 2014.
- [15] Kobolttikarbonaatin käyttöturvatiedote, Sigma Aldrich. [Viitattu 12.4.2019] Saatavilla: <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=FI&language=fi&productNumber=V000922&brand=VETEC&PageToGo-ToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fvetec%2Fv000922%3Flang%3Dfi>
- [16] Kobolttikarbonaatti, Freeport Cobalt. [Viitattu 12.4.2019] Saatavilla: <https://www.freeportcobalt.com/products/chemical.html#cobalt-carbonate>
- [17] Ksp Table [Viitattu 14.3.2019] saatavilla: <https://www.chm.uri.edu/weuler/chm112/refmater/KspTable.html>

- [18] Xiao, J.; Wang, J-F.; Liu, Y-D.; Li, J.; Liu, Y-X. Preparation of spherical cobalt carbonate powder with high tap density. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, China. 2006. Springer, Inc. pp. 642-646.
- [19] Haynes, W.M.; Lide, D.R.; Bruno, T.J. CRC Handbook of Chemistry and Physics 97th edition, 2016-2017 CRC Press Inc. (Section 4-43: Physical Constants of Inorganic Compounds.)
- [20] Wang, F.; Gu, Z. A high specific gravity spherical carbonic acid. Patent CN 101973592 B. 18.10.2010.
- [21] Li, Y.; Chen, Q. Preparation method of super coarse particle high purity cobalt carbonate. Patent CN 104944475 A. 08.03.2017.
- [22] Zhou, H.; Method for producing spherical cobaltous carbonate. Patent CN 101376529 B. 13.10.2010
- [23] Su, T.; Luo, L.; Wu, G.; Wang, Q.; Yan, P.; He, X. Cobalt carbonate preparation method and superfine cobalt powder preparation method. Patent CN 102910686 A. 06.02.2013.
- [24] Sun, W.; Li, S.; Wang, D.; Wang, X.; Hu, X.; Lu, H. Method for producing spherical cobalt carbonate by continuous process. Patent CN 101973591 B. 03.09 2010.
- [25] Tang, Z.; Li, M.; Wang, W.; Yuan, G. Method for producing cobalt carbonate. Patent CN 101830521 B. 21.11.2012.
- [26] Ji, H.; Zhu, L.; Wang, T. Preparation method for cobalt carbonate material with dense structure and globoid shape Patent. CN 102701292 B. 21.05.2014.
- [27] Shen, Q.; Zhao, S.; Zhang, M. Dumbbell-like cobalt carbonate material and its application. Patent CN 103887487 A. 25.06.2014.
- [28] He, A. A method for preparing high-purity ultrafine spherical cobalt carbonate. Patent CN 103771545 B. 05.08.2015.
- [29] Liu, F.; Wen, R.; Jia, X.; Shen, L.; Ren, P.; Lu, J. Preparation method of low-chloride high-purity cobalt carbonate. Patent CN 103922426 A. 16.07.2014
- [30] Wang, N. Method for continuously preparing large-particle-size spherical cobalt carbonate. Patent CN 104743613 A. 22.03.2017.

LIITE 1: PATENTEISTA KERÄTYT PARAMETRIT

Vaihtuvat lämmitykset											
Patentti numero	Esimerkki	[Co ²⁺]	Ionit	[NH ₄ HCO ₃] (g/l)	Esilämmitys	Lämpötila	Loppulämmitys	Sekoitus (rpm)	pH	Pesu/kuivaus	Lisätietoa
CN 101973592 B		30-70 g/l	Cl ₂ , SO ₄ , (NO ₃) ₂	200-250	40-60	60-90	50-70	800-1000	7,0-7,5	80-100 °C	Lisäysuhde 1,2-5,1-10. Loppulämmityksessä reaktointi 2-3 h. D50 5,0-8,0 µm. Tiheys 1,0-1,2, pressed density 2,3-2,5.
	1	30 g/l	SO ₄	200	40	65 ± 5	50	800	7,0-7,5	80-100 °C	Lisäykset: 2 vaihetta 3h. 1. 10 ± 1 ml/min kunnes 2,5 l. 2. 50 ± 5 ml/min kunnes 7,5 l. Loppulämmityksessä reaktointi 2 h.
	2	50 g/l	SO ₄	200	50	70 ± 5	55	1000	7,0-7,5	80-100 °C	Lisäykset: 2 vaihetta 3h. 1. 10 ± 1 ml/min kunnes 3,5 l. 2. 100 ± 5 ml/min kunnes 7,5 l. Loppulämmityksessä reaktointi 3 h.
	3	50 g/l	SO ₄	200	50	80 ± 5	55	1200	7,0-7,5	80-100 °C	Lisäykset: 2 vaihetta 1h. 1. 30 ± 3 ml/min kunnes 4,5 l. 2. 80 ± 5 ml/min kunnes 7,5 l. Loppulämmityksessä reaktointi 2 h.
	4	70 g/l	SO ₄	200	50	80 ± 5	60	800	7,0-7,5	80-100 °C	Lisäykset: 2 vaihetta 1h. 1. 20 ± 2 ml/min kunnes 3,5 l. 2. 80 ± 5 ml/min kunnes 7,5 l. Loppulämmityksessä reaktointi 2 h.
CN 10494475 A	5	70 g/l	SO ₄	250	60	90 ± 5	70	800	7,0-7,5	80-100 °C	Lisäykset: 2 vaihetta 3h. 1. 20 ± 2 ml/min kunnes 3,5 l. 2. 80 ± 5 ml/min kunnes 7,5 l. Loppulämmityksessä reaktointi 3 h.
	1	90 g/l	Cl ₂	200	55 ± 5	55 ± 5	55	300	6,8-7,2	85 °C asteista vettä kunnes pH 7, kuivaus 95-105 °C	Lisäykset: 3 vaihetta 3 h. 1. 83 ml/min 1 h. 2. 166 ml/min 1h. 3. 250 ml/min 1h. Saostajana KHCO ₃ . Reaktio aika 1 h.
	2	90 g/l	SO ₄	200	65 ± 5	65 ± 5	65	280	6,8-7,2	85 °C asteista vettä kunnes pH 7, kuivaus 95-105 °C	Lisäykset: 3 vaihetta 3 h. 1. 83 ml/min 1 h. 2. 166 ml/min 1h. 3. 250 ml/min 1h. Reaktio aika 1 h.
	3	110 g/l	(NO ₃) ₂	200	55 ± 5	60 ± 5	55	330	6,8-7,2	80 °C asteista vettä kunnes pH 7, kuivaus 95-105 °C	Lisäykset: 3 vaihetta 3 h. 1. 100 ml/min 1 h. 2. 200 ml/min 1h. 3. 300 ml/min 1h. Saostajana NaHCO ₃ . Reaktio aika 1 h.
	4	110 g/l	Cl ₂	200	65 ± 5	65 ± 5	65	300	6,8-7,2	80 °C asteista vettä kunnes pH 7, kuivaus 95-105 °C	Lisäykset: 3 vaihetta 3 h. 1. 100 ml/min 1 h. 2. 200 ml/min 1h. 3. 300 ml/min 1h. Saostajana KHCO ₃ . Reaktio aika 1 h.

Matalat lämpötilat										
Patentti numero	Esimerkki	[Co ²⁺]	[Co]:[CO ₃]	Ionit	[NH ₄ HCO ₃] (g/l)	Lämpötila °C	Loppulämmitys	pH	Pesu/ kuivaus	Lisätietoa
CN 101376529 B		100 ± 5 g/l	-	Cl ₂	120 ± 5	7 ± 2	45 ± 2	7,2-7,3	-	Syöttö lopetetaan kun 1,5 m ³ , reaktiota jatketaan kunnes partikkeli koko on 3-6 µm ja ilman sekoitusta
CN 102910686 A										
			1:0,5-1,5	-	-	15-30	-	6,0-7,0	60-80 °C	Reakointi 0,5-4 h.
	1		1:2	(NO ₃) ₂	-	0	-	5,5	50 °C, 8h	Reakointi 0,5 h.
	2		1:2,5	(NO ₃) ₂	-	15	-	6	60 °C, 12h	Reakointi 4 h.
	3		1:2	(NO ₃) ₂	-	30	-	8	80 °C, 16h	Reakointi 2 h.

Väri	Patentti numero	Esimerkki	[Co ²⁺]	Ionit	[NH ₄ HCO ₃] (g/l)	Lämpötila °C	Sekoitus (rpm)	pH	Pesu/kuivaus	Lisätietoa
CN 101830521 B			130 ± 5 g/l	Cl ₂	250 ± 10	40-60	100-130	7-9	70 asteista vettä kunnes pH 7	Lisäys 4-10 h. NH ₄ HCO ₃ : CoCl ₂ tilavuussuhde 1,6-1,7. Raakoko 3-50 µm
	1		130 ± 5 g/l	Cl ₂	250 ± 10	50	110	-	70 asteista vettä kunnes pH 7	Lisäykset: 2 vaihetta 4h. 1. 190 ± 10 l/h kunnes liuos vaaleanpunaista. 2. 90 ± 10 l/h niin kauan kuin liuosta riittää. NH ₄ HCO ₃ 950 l ja CoCl ₂ 575 l. D50 10 µm.
	2		130 ± 5 g/l	Cl ₂	250 ± 10	55	110	-	70 asteista vettä kunnes pH 7	Lisäykset: 2 vaihetta 8h. 1. 430 ± 10 l/h kunnes liuos vaaleanpunaista. 2. 130 ± 10 l/h niin kauan kuin liuosta riittää. NH ₄ HCO ₃ 3800 l ja CoCl ₂ 2300 l. D50 9 µm.

Kiintoaine						
Patentti numero	[Co ^{v2+}]	Ionit	[NH ₄ HCO ₃] (g/l)	Lämpötila	Sekoitus (rpm)	pH
CN 101973591 B	80 ± 5 g/l	SO ₄	150 ± 5	50 ± 2	80-100	7,9-8,1
						120 ± 10
						40 min kunnes [SO ₄ ²⁻] < 0,005

Patentti numero	Esimerkki	[Co ²⁺]	Ionit	[NH ₄ HCO ₃]	Lämpötila	pH	Sekoitus (rpm)	Pesu/kuivaus	Lisäysaine	Lisäysaine tyyppi	Lisätietoa
CN 103771545 B		60-150 g/l	-	100-200	50-80	7,3-8,3	50-80	-	NH ₄ OH, EDTA:n Na-suola, etyleenidiamiini, PAA, Natriumtartraatti, sitruunahappo / metanoli, etanoli, asetoni, etyleeniglykoli, butanoli, propanoli, heksaani, PVP, CTAB, polyakryylihappo, oleiini happo, polyetyleeniglykoli, PVA	Kompleksimuodostaja-aine/ dispergoiva aine	Kobolttimetallit liuotetaan HCl tai HNO ₃ happoon. Erotus p204 ja p507. kompleksimuodostaja-ainetta 0,5-10 wt-% kobolttiin nähden. pH säädetään HNO ₃ tai HCl hapolla 2-4. Saostajana NH ₄ HCO ₃ :n ja karpamiinin seos. Dispergoivaa ainetta lisätään 0,05-20 wt-% saostajaan nähden.
	1	100 g/l	(NO ₃) ₂	100	80	7,8-7,9	80	-	NH ₄ OH / PVP	Kompleksimuodostaja-aine/ dispergoiva aine	Liuotus ja pH:n säätö arvoon 4 HNO ₃ :lla. 10 g NH ₄ OH ja 0,05 g PVP. Liuoksia 0,5 l Co-kompleksia ja 0,75 l saostajaa.
	2	150 g/l		200	50	8,2-8,3	50	-	Sitruunahappo / etanoli	Kompleksimuodostaja-aine/ dispergoiva aine	Liuotus ja pH:n säätö arvoon 2 HCl:llä. 0,5 g sitruunahappoa ja 20 g etanolia. Liuoksia 0,1 l Co-kompleksia ja 0,35 l saostajaa.
	3	60 g/l	(NO ₃) ₂	100	60	7,9-8,0	60	-	Polyakryyliamiini ja etyleenidiamiini / PAA, butanoli ja asetoni	Kompleksimuodostaja-aine/ dispergoiva aine	Liuotus NH ₄ O ₃ :lla ja pH:n säätö arvoon 2 HCl:llä. 2,5 g molempia kompleksi ainetta ja 0,1 g disperterantteja. Liuoksia 0,1 l Co-kompleksia ja 0,5 l saostajaa.
	4	80 g/l		120	60	8,1-8,2	60	-	EDTA, natriumtartraatti ja etyleenidiamiini / heksaani, CTAB ja PVA	Kompleksimuodostaja-aine/ dispergoiva aine	Liuotus HCl:llä ja pH:n säätö arvoon 3,5 HNO ₃ :lla. 0,5 g EDTA ja Natrium tarttaattia sekä 1 g etyleenidiamiine. 5 g disperterantteja. Liuoksia 0,2 l Co-kompleksia ja 0,6 l saostajaa.
	5	120 g/l	(NO ₃) ₂	180	70	7,9-8,0	70	-	NH ₄ OH, EDTA, PAA, etyleenidiamiini ja natriumtartraatti / asetoni, etyleeniglykoli, butanoli, PVP, oleiinihapo ja PEG	Kompleksimuodostaja-aine/ dispergoiva aine	Liuotus ja pH:n säätö arvoon 2,5 HNO ₃ :lla. 2 g etyleenidiamiine ja polyakryyliamiini, mutta 1 g. 2 g dispergoivia ainetta. Liuoksia 0,2 l Co-kompleksia ja 0,5 l saostajaa.
CN 103887487 A		0,25-125 g/l	Cl ₂ , SO ₄ , (NO ₃) ₂	-	50-200	-	-	Vedellä ja etanolilla, kuivaus 30-100 °C 5-12 h	Natriumpolyfosfaatti, natriumpyrofosfaatti, TEOA, dietanoliamiini, Viinihapo, askorbiinihapo, glukonihapon natrium suola, natriumalgiinaatti	Kompleksimuodostaja-aine	Kompleksimuodostaja-ainetta lisätään 0,25-125 g/l. Reaktio aika 1-24 h. Ei sekoitusta.
	1	2,5 g/l		5	100	-	-	Vedellä ja etanolilla, kuivaus 50 °C 6 h	Natriumpolyfosfaatti	Kompleksimuodostaja-aine	Kompleksimuodostaja-ainetta lisätään 5 g/l. Saostajana toimii Na ₂ CO ₃ . Reaktio aika 8 h. Ei sekoitusta.
	2	50 g/l	(NO ₃) ₂	50	140	-	-	Vedellä ja etanolilla, kuivaus 70 °C 8 h	TEOA	Kompleksimuodostaja-aine	Kompleksimuodostaja-ainetta lisätään 50 g/l. Saostajana toimii KHCO ₃ . Reaktio aika 8 h. Ei sekoitusta.
	3	100 g/l	SO ₄	100	180	-	-	Vedellä ja etanolilla, kuivaus 80 °C 10 h	TEOA	Kompleksimuodostaja-aine	Kompleksimuodostaja-ainetta lisätään 100 g/l. Saostajana toimii NH ₄ HCO ₃ . Reaktio aika 8 h. Ei sekoitusta.
CN 103922426 A	1	1 mol	Cl ₂	4-6 mol	20-25	-	-	90-100 °C	Polymetyylisiloksaani	Vaahdonestoaine	Sekoitus 15min-1h. Reaktio aika 12 h.
	1	1 mol	Cl ₂	100 mol	20-25	-	100	Pesu kuumes pH 7,6, kuivaus 100 °C	Dimetyylisiloksaani	Vaahdonestoaine	Sekoitus 1h. Reaktio aika 24 h.
CN 104743613 A		0,5-4 mol/l	SO ₄ , Cl ₂	50-250	30-70	6,5-7,5	200-1000	-	PVP, PVA, CTAB, PEG tai/ja GLY	Pinta-aktiivinen aine	Pinta-aktiivinen aine 0,1-10 g/l
	1	3,5 mol/l	Cl ₂	60	65	7,4	900	-	PVP	Pinta-aktiivinen aine	Pinta-aktiivinen aine 5 g/l
	2	0,8 mol/l	SO ₄	170	30	6,7	350	-	CTAB	Pinta-aktiivinen aine	Pinta-aktiivinen aine 0,8g/l
	3	2 mol/l	SO ₄	240	70	7	650	-	PEG	Pinta-aktiivinen aine	Pinta-aktiivinen aine 10 g/l